

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА СВОЙСТВА АЛЮМОХРОМОВОГО
КАТАЛИЗАТОРА**М.В. Евдокимов, А.А. Мерк

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Мамонтов

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: chem.evdokimov@yandex.ru**EFFECT OF COPPER ADDITION ON THE PROPERTIES OF CHROMIA-ALUMINA CATALYST**M.V. Evdokimov, A.A. Merk

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: chem.evdokimov@yandex.ru

Abstract. *The aim of present work is to study the effect of copper addition on the properties of chromia-alumina catalysts for dehydrogenation of light paraffin hydrocarbons. A series of chromia-alumina catalyst with different loading of copper (0.5-5%) was prepared using a successive impregnation technique. The synthesized samples were characterized by low-temperature N_2 sorption, XRD, H_2 -TPR and UV-vis spectroscopy. Catalytic properties of the obtained catalysts were studied in the non-oxidative dehydrogenation of isobutene to isobutylene. It was shown that the addition of copper led to change of porous structure of catalysts and provided to the growth of catalytic activity and selectivity.*

Введение. В настоящее время процессы дегидрирования легких парафинов имеют большое значение для промышленности, что обусловлено ростом спроса на сырье для полимеров и продуктов органического синтеза [1]. В России в качестве катализаторов дегидрирования широко используются микросферические алюмохромовые катализаторы, применяемые в каталитическом процессе с «кипящим» слоем катализатора. Но из-за высокой абразивной активности микросфер образуется токсичная каталитическая пыль, которая загрязняет окружающую среду [2]. В зарубежных странах идет тенденция полного отказа от микросферических катализаторов. В качестве альтернативы используют оксиднохромовый катализатор в стационарном слое (процессы Catofin и Catadiene). Носителем для данного катализатора служит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, так как он обладает оптимальной пористой структурой и высокой термической стабильностью, что особенно важно, так как процесс реализуется при высоких температурах (550-650 °C). Для увеличения активности и селективности катализатора используют модификаторы. В качестве модификаторов широко применяются щелочные и щелочноземельные металлы для снижения кислотности катализатора, а также металлы VIII (Fe, Co, Ni) и IB (Cu, Ag) групп [3]. Однако влияние меди на свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана в изобутилен изучено мало. В связи с этим, актуальным является исследование добавок соединений меди на состояние активного компонента и каталитические свойства в реакции дегидрирования.

Материалы и методы исследования. В качестве предшественника носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ использовали псевдобемит, полученный методом осаждения. Была синтезирована серия образцов

$\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (с содержанием Cu от 0 до 5 % мас.) при пропитке бемита по влагоемкости водным раствором нитрата меди. После пропитки модификатором образцы сушили при 120 °С 12 часов и прокаливали при 750 °С в течении 6 часов. После прокаливания носитель пропитывали водным раствором оксида хрома (VI). Сушили и прокаливали в тех же условиях, что и носитель. Изучение структуры полученных катализаторов и состояния нанесённых компонентов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (-196 °С), H_2 -ТПВ, РФА и ЭСДО. Каталитический эксперимент проводили на проточной каталитической установки в кварцевом трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора при 540 °С. Эксперимент длился на протяжении 3 часов со стадией регенерации воздухом и восстановлением в токе H_2/N_2 .

Результаты. Данные низкотемпературной адсорбции азота указывают на мезопористую структуру синтезированных катализаторов. Из распределений пор по размерам установлено, что для образцов характерно наличие пор размером 2–30 нм с максимумом распределения в области 6–20 нм. Введение меди приводит к уменьшению объема пор размерам (Таблица 1), а увеличение количества меди к снижению среднего размер пор модифицированных носителей.

Таблица 1

Свойства синтезированных носителей и катализаторов

Образец	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
	0Cu		0,5Cu		1Cu		2Cu		2,5Cu		5Cu	
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	115	86	124	111	123	111	124	103	102	113	95	88
$V, \text{см}^3/\text{г}$	0,41	0,36	0,42	0,37	0,39	0,36	0,38	0,33	0,32	0,37	0,31	0,30
$D_{\text{пор}}, \text{нм}^*$	14,3	16,7	13,4	13,3	12,8	12,8	12,3	12,7	12,5	13,1	13,1	13,9

* $4 \cdot V/S_{\text{уд}}$

Последующее введение активного компонента и прокаливание приводит к дальнейшему уменьшению среднего размера и объема пор, однако характер данных структурных изменений указывает на то, что введенный Cu модификатор играет важную роль в формировании пористой структуры синтезированных катализаторов.

Химический состав образцов исследовали методом ЭСДО. Для алюмохромовых катализаторов характерно наличие нескольких форм хрома: Cr^{3+} (п.п. в области 445 нм) и Cr^{6+} (п.п. 270 и 370 нм). Так же было показано наличие нескольких форм меди: оксидов (CuO , Cu_2O) (п.п. 240, 600–800 нм) и предположительно алюминатов меди (CuAl_2O_4) (рост п.п. в области 370 нм). Согласно данным РФА, в модифицированных и не модифицированных катализаторах обнаружены рефлексы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Отсутствие рефлексов соединений хрома, меди и шпинельных фаз (CuAl_2O_4) указывает на стабилизацию модификатора и активного компонента в высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии.

Особенности восстановления модифицированных носителей и катализаторов исследовали методом ТПВ- H_2 . Из профилей ТПВ (рис. 1а) видно, что с увеличением содержания меди в катализаторе,

температура восстановления хрома смещается в область более низких температур (с 359 до 236 °C), как и температура восстановления окисленных состояний меди в структуре носителей. Данные изменения, а также вид температурного профиля указывают на различные состояния меди (CuO , Cu_2O , CuAl_2O_4) в составе катализаторов, что так же имеет подтверждение в результатах ЭСДО.

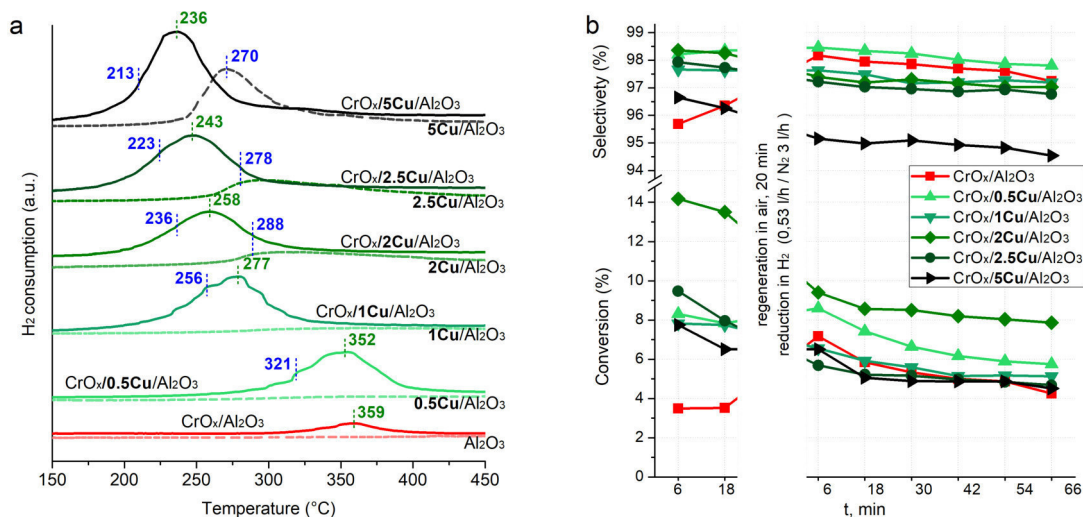


Рис. 1. профили ТПВ- H_2 для носителей и катализаторов (а) и зависимость конверсии и селективности от времени для катализаторов с содержанием Cu (0-5%) (б)

Из данных каталитического эксперимента (рис. 1б) видно, что модифицирование катализаторов медью приводит к росту начальной активности катализаторов (первый каталитический цикл). Введение 2 % мас. меди в состав катализатора позволяет получить катализатор с наиболее высокими значениями конверсии по сравнению с немодифицированным катализатором, и другими модифицированными катализаторами.

Выводы. Таким образом, на основании полученных данных, можно сделать заключение о том, что введение меди в качестве модификатора приводит к изменению текстурных характеристик носителя и катализатора. Кроме того, присутствие оксидных форм меди (CuO , Cu_2O) и незначительное содержание алюминатов (CuAl_2O_4), приводит к значительному изменению восстановительной способности катализатора и, как следствие, росту каталитической активности в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен. Показано, что оптимальное содержание меди для получения активного катализатора составляет 2 % мас.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крылов О.В Гетерогенный катализ // учебное пособие для вузов –М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
2. Егорова С.Р. Разработка технологии производства микросферического алюмооксидного носителя катализатора дегидрирования парафинов. Влияние фазового состава на термическую стабильность микросферических носителей / С.Р. Егорова, Г.Э. Бекмухамедов, А.А. Ламберов, Р.Р. Гильмуллин, Х.Х. Гильманов // Катализ в промышленности. – 2010. – № 6. – С. 61.
3. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2006. – С.87-130.